

L'ACTION
DES CYANATES D'ACYLES
SUR LE GROUPE HYDROXYLE

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES COMBINAISONS DESMOTRIQUES

THÈSE
PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR
HANS ALTWEGG



NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE DELACHAUX ET NIESTLÉ S. A.
1910

L'ACTION
DES CYANATES D'ACYLES
SUR LE GROUPE HYDROXYLE

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES COMBINAISONS DESMOTROPIQUES

THÈSE

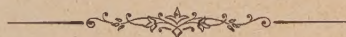
PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES



PAR

HANS ALTWEGG



NEUCHÂTEL

IMPRIMERIE DELACHAUX ET NIESTLÉ S. A.

1910

*La Faculté des Sciences, sur la proposition de MM.
O. Billeter et H. Rivier, professeurs, autorise l'impression
de la présente thèse.*

Neuchâtel, le 26 mai 1910.

*Le Doyen :
E. Le Grand Roy.*

MEINEM BRUDER

Les recherches qui ont fait l'objet du présent travail furent exécutées au laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel, où je fus assistant d'octobre 1908 à mai 1909.

Je m'empresse de témoigner ici ma sincère reconnaissance à mon cher maître,

M. le professeur Dr OTTO BILLETER,

pour l'intérêt constant avec lequel il a dirigé mes travaux et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

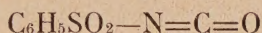
Neuchâtel, 15 mai 1910.

L'AUTEUR.

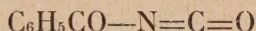
Introduction.

Nous connaissons les cyanates des radicaux acides grâce aux travaux de M. Otto-C. Billeter ¹⁾, qui les a obtenus par l'action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acyles. Il décrit la formation et les réactions des quatre cyanates que voici :

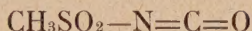
Le cyanate de benzènesulfonyl ²⁾



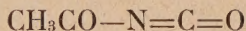
Le cyanate de benzoyle ³⁾



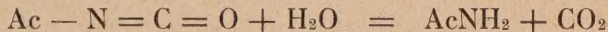
Le cyanate de méthylsulfonyl ⁴⁾



et le cyanate d'acétyl ⁵⁾



Les réactions de ces cyanates sont analogues à celles des cyanates de radicaux hydrocarbonés connus. Ils montrent une énorme sensibilité envers l'eau avec laquelle ils se décomposent instantanément et avec effervescence suivant l'équation



¹⁾ De l'action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acyles. Thèse. Genève 1902. Bulletin de la Société neuchâteloise des sciences naturelles, XXIX, p. 167.

²⁾ B. B. 36. 3213 (1903).

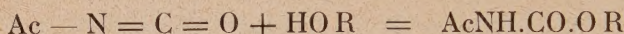
³⁾ B. B. 36. 3218 (1903).

⁴⁾ B. B. 38. 2013 (1905).

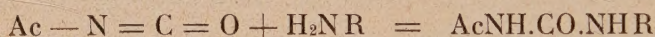
⁵⁾ B. B. 36. 3213 (1903).

Alors que l'action de l'eau sur les cyanates de radicaux hydrocarbonés est assez lente, les cyanates d'acyles sont décomposés presque immédiatement même par l'humidité de l'air.

Ils s'additionnent facilement et avec dégagement de chaleur aux alcools et aux phénols en donnant naissance à des dérivés de l'uréthane,



ainsi qu'aux amines et amides avec formation d'urées substituées

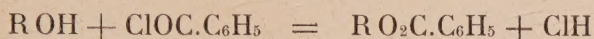


Ces cyanates sont donc des corps extrêmement actifs et méritent d'attirer l'attention du chimiste à plus d'un point de vue. Ils pourraient être le point de départ de nombreuses synthèses dans le groupe de l'acide urique. On sait en outre que le cyanate de phényle a été préconisé comme réactif du groupe hydroxyle, en particulier pour l'étude des corps desmotropiques. Il était à prévoir que les cyanates d'acyles, en vertu de leur tendance plus marquée de s'additionner aux alcools et aux phénols, pourraient fournir des réactifs plus précieux encore. C'est précisément dans ce but que M. le professeur Billeter me proposa d'entreprendre une étude plus approfondie des réactions des cyanates d'acyles.

Goldschmidt et Meissler¹⁾ ont recommandé les premiers le cyanate de phényle comme réactifs du groupe hydroxyle. Ils font valoir sa faculté de s'additionner aux combinaisons hydroxylées en donnant naissance à des dérivés de l'uréthane, faciles à identifier; cette réaction se fait sans formation de produits secondaires, ce qui est, selon eux, d'une importance capitale pour la

¹⁾ B. B. 23. 257 (1890).

détermination de la constitution des formes énoliques et cétoniques des corps desmotropiques. C'est surtout pour cette dernière raison que la réaction de Goldschmidt est de beaucoup supérieure à celle de Schotten-Baumann qui consiste à faire agir le chlorure de benzoylé sur les alcools et les phénols.



L'acide chlorhydrique formé doit être neutralisé par une base, soude caustique, pyridine, etc. Ces corps réagissent comme agents ioniseurs sur la combinaison desmotropique à étudier. Mais la réaction de Goldschmidt n'est pas idéale. Les auteurs¹⁾ qui l'ont étudiée et mise en pratique ont constaté des cas où elle fait défaut. On a surtout reproché au cyanate de phényle de réagir trop lentement et seulement à température élevée, deux facteurs qui permettraient au corps tautomérique de passer pendant la réaction même d'une forme à l'autre²⁾. Nous verrons dans la suite que les cyanates d'acyles ne présentent plus ou presque plus ces inconvénients.

¹⁾ A. 291. 198 (1896).

²⁾ A. 291. 154 (1896). Wislicenus dit : Der einzige Einwand, der gegen diese Reaction gemacht werden kann, ist der, dass sie sehr lange Zeit in Anspruch nimmt.

Es wird eine wichtige Aufgabe sein, nach ähnlichen Reactionen zu suchen, bisher ist noch keine zweite gefunden worden.

Et à la même place :

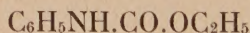
So sehr ich im Allgemeinen mit Goldschmidt's Ausführungen übereinstimme, so halte ich doch die von ihm gewählten Versuchsbedingungen (Erhitzen mit Benzol auf teilweise sehr hohe Temperaturen) nicht für die richtigen, da man bei Anwendung höherer Wärmegrade nie sicher vor Umlagerungen ist.

Partie théorique.

1. Formation des cyanates d'acyles.

Nous connaissons une méthode générale de préparation des cyanates d'acyles, c'est celle de M. Otto-C. Billeter, lequel fait agir le cyanate d'argent sur les chlorures d'acyles, ainsi que je l'ai mentionné dans l'introduction. Cette méthode est très commode pour la préparation du cyanate de benzoyle; elle nous donne, en observant certaines précautions, des rendements très satisfaisants. J'ai donc suivi sans aucune modification les prescriptions de M. Billeter ¹⁾). Alors que le cyanate d'argent réagit avec le chlorure de benzoyle à froid en formant presque exclusivement du cyanate de benzoyle, la température critique de réaction entre le cyanate d'argent et le chlorure de benzènesulfonyle est 140°. Chauffés à cette température, les deux corps réagissent subitement avec formation de produits secondaires. L'extraction par l'éther présente aussi des inconvénients, vu l'extrême sensibilité du cyanate de benzènesulfonyle à l'humidité.

J'ai essayé d'obtenir ce cyanate d'une tout autre manière. On sait que la phényluréthane



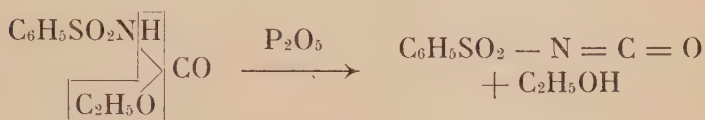
distillée avec l'anhydride phosphorique perd une molé-

¹⁾ B. B. 36. 3218.

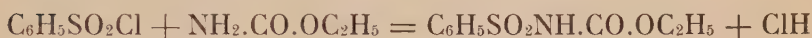
cule d'alcool en formant le cyanate de phényle. Il était donc à prévoir que la benzènesulfonyluréthane



se comporterait d'une manière analogue et fournirait du cyanate de benzène sulfonyle en vertu de l'équation



Cette benzènesulfonyluréthane a été obtenue par M. Billeter ¹⁾ en ajoutant la quantité théorique d'alcool au cyanate benzènesulfonique. J'ai essayé de la préparer par synthèse en faisant agir le chlorure de benzènesulfonyle sur l'uréthane.



Après de nombreux essais infructueux, j'ai abandonné cette méthode et fus plus heureux en tentant la condensation de la benzènesulfamide avec le chlorocarbonate d'éthyle.



On obtient ainsi l'uréthane avec un rendement de 92 %, lorsqu'on opère dans des conditions favorables. (Voir partie expérimentale.) En distillant cette uréthane dans le vide et dans un dispositif approprié avec l'anhydride phosphorique, on obtient le cyanate benzènesulfonique avec de bons rendements. Ce mode de préparation a l'avantage d'éviter les extractions à l'éther, et de ne pas donner naissance à des produits secondaires difficiles à éliminer. Il fournit immédiatement un pro-

¹⁾ B. B. 37. 694.

duit pur. Le cyanate préparé par l'ancienne méthode contenait toujours des traces de chlorure benzènesulfonique qui pouvait modifier quelque peu son action sur les corps tautomériques. Cet inconvénient est naturellement exclu par le nouveau procédé.

C'est surtout pour cette dernière raison que j'ai cherché à appliquer cette méthode à la préparation du cyanate de benzoyle. Les résultats sont restés négatifs. En distillant la benzoyluréthane avec le pentoxyde de phosphore on n'obtient pas de cyanate de benzoyle, mais du benzonitrile et du gaz carbonique. La réaction se fait très probablement suivant l'équation



II. Réactions des cyanates d'acyles.

J'ai dit dans l'introduction que les cyanates réagissent immédiatement avec les alcools et les phénols en dégageant de la chaleur, tandis que l'action du cyanate de phényle est beaucoup moins énergique. Il importait de constater si cette réaction est générale pour tous les corps portant le groupe hydroxyle. C'est pour cette raison que j'ai étudié l'action des cyanates d'acyles sur un assez grand nombre d'alcools et de phénols. Les dérivés du phénol les plus intéressants sous ce rapport sont les *nitrophénols*. Les groupes nitrogènes augmentent les propriétés négatives du phénol. De plus ces dérivés nitrés présentent d'après M. Hantzsch¹⁾ un cas spécial de tautomérisation. Cet auteur admet en effet que les nitrophénols sont des mélanges de 2 formes dont l'une est colorée, l'autre incolore.

¹⁾ B. B. 32, 3101 (1899).



Il appelle la forme I forme phénolique¹⁾, elle est incolore, de même ses dérivés. La forme II appelée forme « aci », a la constitution quinoïque, elle est colorée en jaune intense ainsi que ses dérivés, par exemple les sels alcalins et alcalino-terreux.

Les cyanates d'acyles réagissent avec les mononitrophénols en donnant naissance à des corps parfaitement incolores, donc à des dérivés de la forme I. La réaction est immédiate et assez énergique avec le para nitrophénol, tandis que l'ortho-nitrophénol réagit sensiblement plus lentement et sans dégagement subit de chaleur. Cela semblerait confirmer la manière de voir de M. Hantzsch, qui admet que le p. nitrophénol se compose essentiellement de la forme phénolique²⁾, alors que l'ortho nitrophénol jaune serait une solution solide de la forme aci II dans la forme phénolique. Le méta-nitrophénol occupe une place intermédiaire au point de vue de la vitesse de réaction.

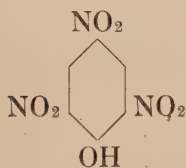
L'o. p. dinitrophénol est envisagé par M. Hantzsch¹² de même que le p. nitrophénol, c'est-à-dire comme une solution solide de très peu de forme « aci » dans beaucoup de forme phénolique. Il réagit en effet avec les cyanates d'acyles immédiatement en donnant des produits de condensation incolores. L'acide picrique ne semble plus se conformer à notre règle. C'est un corps de couleur jaune pâle³⁾ ne contenant par conséquent que de minimes

¹⁾ Ehtes Nitrophenol.

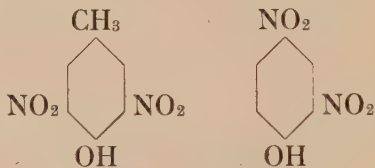
²⁾ B. B. 39. 1536 (1906) et
B. B. 39. 1086 (1906).

³⁾ A 373. 219 (1910) Stepanow a obtenu l'acide picrique incolore en le précipitant de sa solution aqueuse par l'acide chlorhydrique.

quantités de la forme quinoïque. Il a été cependant impossible de le condenser avec les cyanates d'acyles, malgré de nombreux essais faits à froid et à chaud, avec ou sans dissolvant. J'avais pensé que cette anomalie était due à l'influence stérique des deux groupes nitrogènes en position ortho. Pour contrôler cette hypothèse, j'ai fait agir les cyanates d'acyles sur le 2. 6. dinitro-para-crésol et j'ai constaté que cette condensation se fait très facilement.



ne réagit pas.



réagissent facilement.

Il semble donc que ni le groupement ortho-ortho, ni celui ortho-para ne sont la cause de l'inactivité anormale de l'acide picrique. Nous pouvons cependant parfaitement expliquer ce fait en nous plaçant à un tout autre point de vue. Nous pouvons en effet considérer cette condensation des cyanates avec les alcools et les phénols comme une double addition ¹⁾ formulée par le schéma



R' étant le groupe phényle, R le radical phénolique ou ses dérivés nitrés, cette réaction dépend de deux facteurs, l'affinité de l'hydrogène pour l'azote d'une part, celle du groupe RO pour le carbone de CO d'autre part.

Le phénol réagit très facilement avec le cyanate de

¹⁾ Michael et Cobb. An. f. Chemie 363. 68, 1908.

phényle, les phénols mononitrés ¹⁾ beaucoup plus lentement et seulement à chaud, alors que les di- et trinitrophénols ²⁾ ne réagissent plus du tout. Dans ces deux derniers cas la différence de potentiel n'est pas suffisamment grande pour provoquer une réaction. En introduisant un groupe nitrogène dans R, on augmente le caractère négatif du groupe RO — et on diminue par cela son affinité pour le carbone du groupe carboxylique. Deux groupes NO₂ empêchent la réaction, parce que la négativité de RO — devient suffisamment grande pour rendre la somme des affinités trop faible pour une réaction. Nous avons vu que cela n'est pas le cas pour les cyanates d'acyles, qui réagissent énergiquement avec les dinitrophénols. Nous avons donc une chute de potentiel suffisante, c'est-à-dire la somme des affinités est plus grande. L'affinité entre le groupe carboxyle et RO restant la même que pour le cyanate de phényle, c'est donc celle qui unit l'hydrogène et l'azote qui a augmenté. En effet, en remplaçant R' = C₆H₅ par R' = C₆H₅SO₂ nous avons accentué les propriétés négatives de l'atome d'azote et par cela son affinité pour l'hydrogène. En d'autres termes, la négativité de R' compense celle de R dans le cas des dinitrophénols. Cela n'est plus le cas pour le trinitrophénol, la négativité du groupe picryle est trop prononcée pour être contrebalancée par celle des groupes acyles. La somme des affinités est donc trop faible pour provoquer l'addition. Cela est très plausible en considérant la force de l'acide picrique. Les constantes d'ionisation des phénols nitrés sont les suivantes ³⁾:

¹⁾ A. 363. 89. — Journal f. pr. Chemie 32, 228 (Gumpert).
o : nitrophénol réagit à 150°
p : » » » 100°

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Swarts, Cours de chimie organique, Paris 1908, page 508.
Journal f. prakt. Chemie 32. 352.
Zeitschr. f. physik. Chemie I. 74 (1887), VI. 298 (1893).

ortho-nitrophénol	$K = 0,0000075$
para-nitrophénol	$K = 0,0000096$
ortho-ortho-dinitrophénol	$K = 0,0174$
ortho-para-dinitrophénol	$K = 0,008$
acide picrique	$K > 100$

J'indique, à titre de comparaison, la constante du phénol non substitué

$$K = 0,0000005.$$

Tous ces produits d'addition des cyanates d'acyles avec les nitrophénols sont solubles à froid dans les alcalis dilués avec coloration jaune. Cette dernière provient d'une décomposition en nitrophénols et amides, complète chez les dérivés du cyanate de benzènesulfonyle, partielle chez les dérivés du cyanate de benzoyle. Cette dernière se complète aussi en chauffant une demi-heure au bain-marie.

Il importait d'examiner si les conclusions tirées de l'action des cyanates d'acyles sur les phénols nitrés se confirment d'une manière générale. Il fallait se rendre compte si on pouvait ralentir et empêcher à la fin l'action des cyanates sur les alcools et phénols en augmentant successivement la négativité de ces derniers. J'ai pour cette raison étudié l'action des cyanates sur quelques *acides carboxyliques* de forces différentes.

L'acide acétique	$K^1) = 0,00180$
» benzoïque	$K = 0,0060$
» monochloracétique	$K = 0,155$
» dichloracétique	$K = 5,10$
» trichloracétique	$K = 121$

¹⁾ J'exprime ici la force des acides suivant l'usage par la constante K, tout en estimant que la valeur $\sqrt{K}$ est une expression plus rationnelle de la vraie force. (Voir Billeter, Chemiker Zeitung 134. 325 (1910))

L'acide acétique et l'acide benzoïque réagissent immédiatement à froid sur le cyanate de benzoyle, l'acide acétique avec un fort dégagement de chaleur, l'acide benzoïque en se chauffant légèrement. L'acide monochloracétique réagit beaucoup plus lentement, aucun dégagement de chaleur n'a pu être constaté, la réaction durait 12 heures environ. L'acide dichloracétique réagit, mais très lentement.

L'acide trichloracétique ne réagit plus du tout avec les cyanates d'acyles. Nous voyons donc que la vitesse de réaction diminue à mesure qu'on augmente la force des acides.

Alors que je me suis borné à étudier la réaction des acides chloracétiques d'une façon purement qualitative, j'ai examiné de plus près l'addition du cyanate de benzoyle à l'acide acétique et à l'acide benzoïque. L'uréthane formée par l'action de l'acide acétique sur le cyanate de benzoyle n'est pas stable à la température ordinaire. La réaction est donc accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique. On peut cependant obtenir le produit d'addition en opérant à la température de -15° , mais en le chauffant à -2° la décomposition commence. Le produit de condensation du cyanate de benzoyle et de l'acide benzoïque est un peu plus stable. On peut l'obtenir à la température ordinaire, mais il se décompose subitement après 30 à 50 minutes. Nous avons affaire à des produits analogues à ceux obtenus par Dieckmann ¹⁾ par l'action du cyanate de phényle sur les acides carboxyliques. Je décrirai ces décompositions en détail dans la partie expérimentale.

Parmi les autres combinaisons portant le groupe hydroxyle, c'est avant tout la série des *esters des acides alcools et phénols* qui présentent un intérêt particulier.

¹⁾ Dieckmann B. B. 39. 3052 (1906).

Je rappelle les propriétés tout à fait spéciales du groupe hydroxyle, lorsque deux atomes de carbone voisins portent l'un le groupe OH et l'autre le groupe COOH. Les acides salicyliques et lactiques réagissent comme étant monobasiques, tandis que les acides para et méta-oxybenzoïques sont des acides bibasiques. Ces propriétés anormales persistent après l'estérification du groupe COOH. Le groupe hydroxyle des esters salicyliques ne réagit pas avec l'ammoniaque¹⁾, comme le font les esters para et méta-oxybenzoïques.

On pouvait donc supposer que les esters de ces acides ortho-oxycarboxyliques se comportent d'une façon spéciale vis-à-vis des cyanates, en vertu de l'activité affaiblie du groupe hydroxyle. Michael, en effet, a constaté que les esters salicyliques et lactiques ont très peu d'affinité pour le cyanate de phényle, tandis que les esters des acides-alcools et acides-phénols dans lesquels les groupes carboxyle et hydroxyle ne sont pas immédiatement voisins, forment facilement des uréthanes. L'acide lactique ne semble pas réagir du tout avec le réactif de Goldschmidt. Un produit obtenu par Lambling²⁾, en chauffant un mélange de lactate d'éthyle et de cyanate de phényle pendant 20 minutes à 180°, paraît provenir d'une décomposition de l'ester lactique à cette température.

J'ai donc étudié l'action des cyanates d'acyles sur le lactate d'éthyle, et j'ai constaté une réaction très vive à froid. Le dégagement de chaleur est même si fort, que l'uréthane formée se décompose. Il faut refroidir le mélange pendant la réaction à — 5° pour empêcher cette décomposition. On obtient, en observant ces précautions, un produit d'addition dont les propriétés et l'analyse correspondent à celles de l'uréthane normale. Les salicy-

¹⁾ Hantzsch und Morgan BB 40. 3801 (1907).

²⁾ *Bull. Soc. chim.*, (3) 19. 773.

lates de méthyle et d'éthyle sont sans action sur le cyanate de phényle à froid. Michael a obtenu des produits d'addition en opérant à 100° et en ajoutant des agents catalyseurs tels que l'acétate de sodium, la tripropylamine et la triisobutylamine. Mes essais montrent que le cyanate de benzoyle réagit avec les salicylates de méthyle et d'éthyle à froid. J'ai opéré dans des conditions qui excluent, autant que possible, la présence d'agents alcalins. Le produit d'addition est l'uréthane normale. Il faut cependant remarquer que cette réaction est un peu moins violente que celle des esters para et méta-oxybenzoïques. Ces derniers réagissent avec les cyanates d'acyles avec un fort dégagement de chaleur. Nous retrouverons donc chez ces esters des acides-alcools et acides-phénols, cette affinité plus marquée du groupe hydroxyle pour les cyanates d'acyles, que nous avons déjà constatée chez les phénols nitrés. Ces cyanates remplacent donc avantageusement le réactif de Goldschmidt, qui fait défaut pour les lactates et les salicylates.

Il me parut en outre intéressant d'étudier l'action des *phénols polyatomiques* sur les cyanates d'acyles, c'est-à-dire d'examiner si l'introduction d'autres groupes hydroxyles a une influence sur l'affinité des cyanates pour les phénols. C'est, en effet, le cas pour le cyanate de phényle ¹⁾, qui ne réagit pas à froid avec les phénols diatomiques.

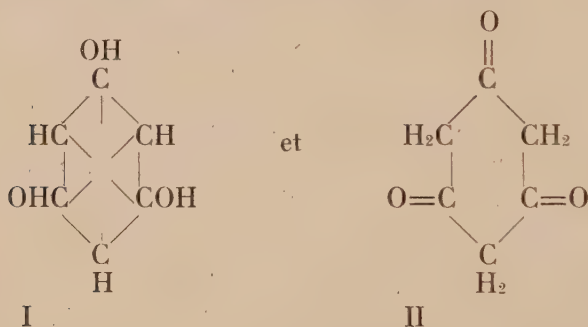
L'action des cyanates d'acyles, par contre, n'est pas influencée par l'augmentation des groupes hydroxyliques. M. Otto-C. Billeter avait déjà constaté une réaction très vive entre le cyanate de benzoyle et les alcools polyatomiques. Le glycol ²⁾ et la glycérine ³⁾ four-

¹⁾ Michael et Cobb. A. 363. 93.

²⁾ B. B. 36. 3220 (1903).

³⁾ Nous devons ces renseignements à une communication privée de M. C.-Otto Billeter, à Bâle, que nous tenons à remercier ici de son extrême obligeance.

nissent des produits d'addition tout à fait analogues à ceux de l'alcool éthylique. Mes essais montrent qu'il en est de même pour les phénols diatomiques. Les trois derniers s'additionnent à froid avec dégagement de chaleur à deux molécules de cyanates. J'ai tenté en vain, en variant les proportions et en modifiant les conditions, de faire réagir un seul groupe hydroxylique. J'ai toujours obtenu des produits bisubstitués. La phloroglucine présente un intérêt spécial, car c'est un cas de desmotropie. Cette combinaison réagit, en effet, comme étant à la fois un triphénol et une tricétone. On lui attribue pour cette raison les deux formules suivantes :



Plusieurs réactions de la phloroglucine impliquent la formule II. Par exemple, celle sur l'hydroxylamine avec formation d'un trioxime ¹⁾ et celle sur la phénylhydrazine qui donne naissance, au moins comme produit intermédiaire, à une trihydrazone ²⁾.

La formule I, par contre, a été déduite de l'action de la phloroglucine sur le cyanate de phényle, avec lequel elle forme à 100° un produit d'addition, une tricarbani-
lide de la formule



¹⁾ Bayer B. B. 19. 189 (1886).

²⁾ Bayer et Kochendorfer B. B. 22. 2189 (1889).

Dieckmann ¹⁾, et un peu plus tard Goldschmidt ²⁾ lui-même, ont mis en doute cette réaction. Ces auteurs croient qu'elle est due à l'effet ionisateur de très petites quantités de substances alcalines contenues dans le verre des récipients et qui joueraient le rôle d'un agent catalyseur. Ils prétendent qu'en l'absence absolue de ces substances alcalines, la phloroglucine n'est pas attaquée, ou du moins très peu, par le cyanate de phényle à 100°. Michæl ³⁾, qui a repris ces travaux, est arrivé à un résultat contraire. Il constate une réaction, même en éliminant avec soin ces substances catalytiques.

Je me suis demandé comment se comporte la phloroglucine en présence des cyanates d'acyles, et j'ai constaté à froid une réaction très énergique. En répétant la réaction et en la soustrayant autant que possible ⁴⁾ à l'action de traces de substances alcalines, je n'ai pas observé une diminution de la vitesse de réaction. Les produits donnés sont les uréthanes suivantes :



Cela montre que la phloroglucine possède bien la faculté de réagir suivant la forme phénolique.

J'ai mentionné dans l'introduction que ces cyanates d'acyles forment avec le groupe aminogène des urées substituées. J'ai fait quelques essais pour examiner si la présence d'un groupe aminogène modifie la réaction du groupe hydroxylique et si l'affinité de l'un ou de l'autre de ces deux groupes pour ces cyanates l'emporte. C'est dans ce but que j'ai étudié l'action des cyanates d'acyles

¹⁾ Dieckmann, Hope, Stein. B. B. 37. 4627 (1904).

²⁾ B. B. 38. 1099 (1905).

³⁾ A. 363. 75.

⁴⁾ Voir partie expérimentale, mode d'opération.

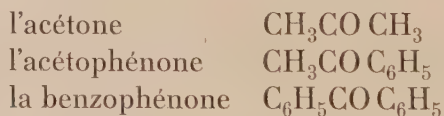
sur le *para-aminophénol*. J'ai observé que les deux groupes agissent simultanément. En faisant agir le *para-aminophénol* sur une seule molécule de cyanate, j'ai toujours obtenu un produit bisubstitué, tandis que la moitié de l'*aminophénol* n'est pas entrée en réaction. J'en conclus que les affinités des groupes hydroxyliques et aminogènes pour les cyanates sont à peu près les mêmes.

J'ai clôturé cette étude sur les réactions des alcools et phénols par quelques essais avec le *thiophénol*. Les résultats démontrent que l'action des cyanates sur le groupe -SH est absolument analogue à celle du groupe -OH. Les produits de condensation obtenus sont des thioluréthanes répondant aux formules



les propriétés de ces corps sont analogues à celles des dérivés du phénol.

Alors que les cyanates ont des affinités très marquées pour les alcools, ils n'en ont point pour les *cétones simples*. Ils ne sont pas capables d'agir sur le groupe $\text{C}=\text{O}$. Aucune modification n'a été remarquée en ajoutant les cyanates à



même en chauffant les mélanges pendant plusieurs heures à 100°.

En résumant les résultats de tous ces essais, nous pouvons conclure que la réaction des cyanates d'acyles sur les combinaisons R-OH est presque générale ; nous

n'avons vu que deux corps qui font exception et qui ne semblent pas s'additionner aux cyanates d'acyles, ce sont les acides picrique et trichloracétique. Comme nous l'avons dit plus haut, nous avons affaire à un cas spécial, celui où R est très négatif, et nous avons essayé d'expliquer l'inactivité de ces acides forts. Dans tous les autres cas, où le réactif de Goldschmidt fait défaut, nous avons constaté une addition avec formation d'une uréthane substituée. Citons les phénols dinitrés, les esters lactiques et salicyliques et les phénols diatomiques. Toutes ces réactions se font à froid, sans agents catalyseurs, et dans la plupart des cas immédiatement. Nous avons vu, de plus, que les cétones simples ne s'additionnent pas aux cyanates d'acyles, c'est-à-dire que le groupe $C = O$ n'a pas d'affinités pour ces cyanates.

Ces conclusions nous permettent d'espérer que les cyanates d'acyles constitueront des réactifs précieux pour la différenciation des formes énolique et cétonique dans les combinaisons desmotropiques, c'est-à-dire des groupes

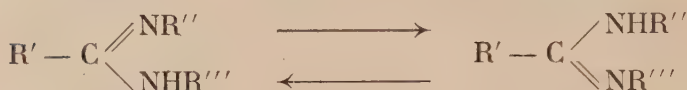


Je rappelle que nous appelons « isomères desmotropiques » les isomères de constitution qui diffèrent uniquement par la position d'un atome d'hydrogène ¹⁾. Nous appelons « tautomérique » une combinaison qui n'existe que sous une seule forme, mais qui réagit suivant les circonstances, comme étant l'une ou l'autre de ces deux formes desmotropiques. Nous distinguons entre « tautomères virtuels », si les deux formes ont le même

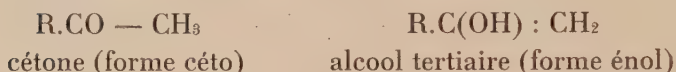
¹⁾ Knorr Ann. 303. 133. 306. 336-350.

caractère chimique, et « tautomères fonctionnels » si cela n'est pas le cas.

Exemple de tautomères virtuels : les amidines :



Exemple de tautomères fonctionnels :

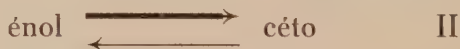


On envisage aujourd'hui ¹⁾ les combinaisons tautomériques comme étant des mélanges des deux formes desmotropiques, mélanges appelés « allélotropiques ». Ces mélanges ne sont pas dans des proportions invariables, les deux formes peuvent se transformer l'une dans l'autre. Dans le cas d'un solide, on parle d'une « solution solide », où l'une des formes joue le rôle du dissolvant, l'autre celui du corps dissous. Nous distinguons plusieurs cas, suivant la vitesse de transformation des formes l'une dans l'autre.

Si les vitesses de transformation sont sensiblement les mêmes, nous avons un mélange allélotropique, qui contient sensiblement les mêmes quantités des deux formes :



Si une des vitesses l'emporte de beaucoup sur l'autre, nous avons en présence une très grande quantité de l'une des formes et seulement des traces de l'autre.

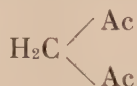


¹⁾ Rabe Ann. 313. 155.

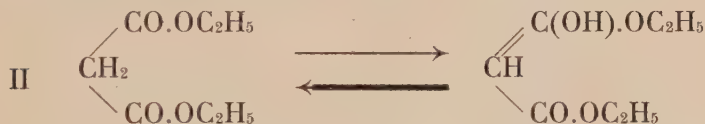
Dans le cas II, par exemple, nous aurons presque exclusivement la forme cétonique, dans le cas III, la forme énolique.

Pour les tautomères solides, les vitesses sont beaucoup plus faibles, et on est arrivé dans certains cas à isoler les deux formes ¹⁾).

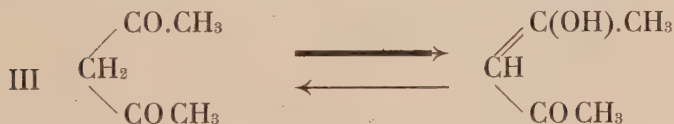
J'ai étudié l'action des cyanates d'acyles sur quelques 1.3 dicétones qui présentent des cas assez typiques. Claisen a étudié des diacylméthanés ²⁾



et a trouvé que la vitesse de transformation de la forme cétonique en la forme énolique augmente avec la négativité des groupes Ac. L'ester diéthylmalonique contient presque exclusivement la forme cétonique.



L'acétylacétone est le représentant du cas contraire,



tandis que l'ester acétylacétique occupe une place intermédiaire.



¹⁾ Claisen Ann. 277. 162-189. 291. 25.

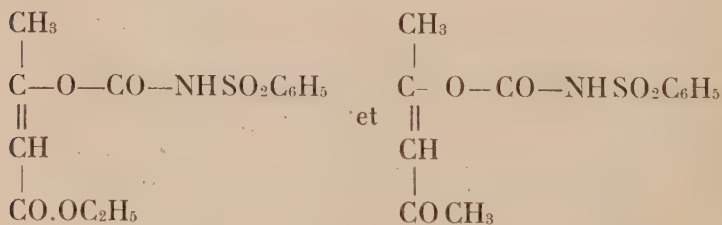
²⁾ Claisen Ann. 277. 206.

Les réactions de ces corps avec les cyanates d'acyles confirment les résultats de Claisen. Un mélange d'ester diéthylmalonique et de cyanate de benzènesulfonyle ne subit aucune modification. Après deux mois, aucune cristallisation n'a été constatée, les deux corps sont restés inaltérés.

L'ester acétylacétique réagit immédiatement avec dégagement de chaleur. Le mélange reste liquide après refroidissement et se transforme lentement en une masse de plus en plus sirupeuse. C'est seulement après 12 heures que la cristallisation commence. La partie énolique a réagi immédiatement, la partie cétonique lentement en se transformant en forme énolique. Cette transformation s'accélère lorsqu'on élève la température ; à 45°, par exemple, la réaction ne dure que 3 heures.

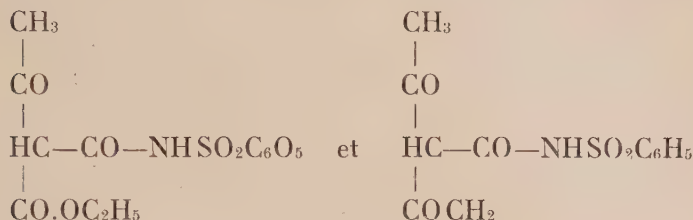
L'acétylacétone, enfin, réagit énergiquement avec le cyanate de benzènesulfonyle, et forme immédiatement une masse cristalline, ce qui indique une constitution presque entièrement énolique.

Les produits d'addition des cyanates d'acyles avec l'ester acétylacétique et l'acétylacétone sont des corps incolores, cristallisés, mais qui ne présentent pas comme on devait l'attendre les propriétés des uréthanes substituées des formes :



Ils montrent, au contraire, des réactions acides, se dissolvent dans les alcalis dilués, donnent avec le chlo-

rure ferrique des colorations intenses. Ce sont surtout leurs produits de décomposition avec la potasse alcoolique qui indiquent des corps substitués à l'atome de carbone.



Le premier donne, en effet, avec deux molécules de KOH, de l'acide acétique, de l'alcool et l'acide N-benzènesulfonyl-malaminique.

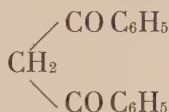


Le second, chauffé avec une molécule de KOH, donne de l'acide acétique et un corps de la forme



benzène-sulfonylamide de l'acide acétylacétique. Il faut admettre que les uréthanes formées comme produits intermédiaires ne sont pas stables et se transforment dans les produits substitués au C. Il n'a cependant pas été possible d'isoler les produits intermédiaires. — Je rappelle que M. Dieckmann ¹⁾ a trouvé des transpositions analogues chez les produits de condensation du cyanate de phényle avec les 1. 3 dicétones.

Le dibenzoylméthane

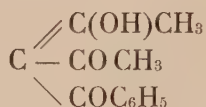


¹⁾ B. B. 33. 2002. 37. 4627.

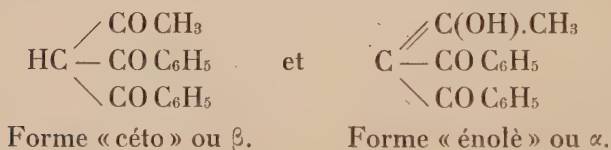
réagit immédiatement avec les cyanates d'acyles. Ce résultat est cependant moins concluant, parce qu'il faut opérer en solution étherée.

Il y aurait eu un intérêt tout spécial à étudier l'action des cyanates d'acyles sur les triacyluréthanes, car c'est précisément dans ce groupe que M. Claisen ¹⁾ a pu isoler dans plusieurs cas les deux isomères desmotropiques.

J'ai étudié à ce sujet les combinaisons suivantes : Le diacétylbenzoylméthane ²⁾, qui est connu sous la forme énolique



L'acétyldibenzoylméthane ³⁾, sous ses deux formes



Le tribenzoylméthane sous ses deux formes ⁴⁾



Je m'attendais à ce que les formes α donnent des produits de condensation avec les cyanates d'acyles et

¹⁾ Ann. 291. 25.

²⁾ Ann. 291. 63.

³⁾ Ann. 291. 73.

⁴⁾ Ann. 291. 90.

que les formes β ne réagissent pas. En réalité, aucun de ces deux corps ne s'additionne aux cyanates à froid. Je suppose que l'accumulation de trois groupes négatifs empêche cette réaction, d'où il faut conclure que les cyanates d'acyle font défaut comme réactif pour des tautomères qui contiennent trois groupes acyles.

Partie expérimentale.

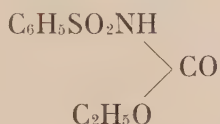
I. Préparation de l'Uréthane benzènesulfonique.

Après bien des tâtonnements, je me suis arrêté au mode d'opération suivant :

Dans un ballon rond d'un litre, muni d'un réfrigérant rond ascendant, on introduit 50 gr. de benzène sulfamide, 80 gr. de carbonate de potassium pulvérisé et soigneusement desséché, et 300 gr. de tétrachlorure de carbone. On mélange bien en secouant le ballon et on chauffe au bain-marie. Dès que le tétrachlorure de carbone entre en ébullition, on glisse à travers le réfrigérant le tube d'un entonnoir à robinet qui contient 40 gr. de chlorocarbonate d'éthyle, qu'on laisse couler goutte à goutte dans le ballon. Cette opération doit durer cinq à six heures; on secoue de temps en temps le ballon pour rendre le contenu homogène. Tout le chlorocarbonate ajouté, on chauffe encore pendant deux heures et on laisse refroidir. La masse se présente sous la forme d'une bouillie légèrement jaunâtre, qu'on verse dans un grand entonnoir à robinet, et qu'on secoue avec 500 ccm. d'une solution de potasse caustique à 10 0/0. On obtient de cette façon deux couches parfaitement limpides dont l'inférieure est le tétrachlorure de carbone qu'on décante. La partie aqueuse est refroidie par de la glace et traitée par l'acide chlorhydrique à 10 0/0. L'uré-

thane formée se précipite et peut être facilement filtrée à la trompe et séchée dans le vide. C'est une poudre légèrement jaunâtre. Rendement 65 gr. (92 0/0 par rapport à la benzènesulfamide). Pour la purifier, on la dissout à chaud dans l'alcool absolu, et on enlève des traces de chlorure de potassium par filtration. On ajoute à la solution filtrée et encore chaude de l'eau à 80° jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler et on laisse refroidir. On obtient de cette façon l'uréthane sous forme de paillettes incolores à éclat gras fondant à 109°, identiques à la

benzènesulfonyluréthane



obtenue par Otto C. Billeter par l'action de l'alcool éthylique sur le cyanate de benzènesulfonyle.

Dosage de soufre.

0,1868 gr. a fourni 1912 gr. de SO_4Ba

0,2061 gr. » 2089 gr. »

Trouvé 14,06 0/0 et 14,09 0/0 S

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ 13,99 0/0 S

Préparation du cyanate de benzènesulfonyle.

On mélange dans un grand mortier 50 gr. d'uréthane benzènesulfonique pulvérisée et parfaitement sèche avec 100 gr. de pentoxyde de phosphore. Ce mélange doit être aussi intime que possible. On l'introduit dans un tube en verre très fort d'un mètre de long et de 7 cm. de large, et scellé d'un côté. Ce tube est ensuite

placé dans un fourneau à combustion de façon à être légèrement incliné. L'ouverture communique avec un récipient en verre épais muni d'une tubulure latérale. Celle-ci est en communication avec un tube à chlorure de calcium et celui-ci avec la trompe à eau. L'appareil doit être parfaitement sec. On commence par faire un vide de 9 mm. de mercure et on chauffe ensuite doucement toute la longueur du tube. Le mélange se colore peu à peu en brun et le cyanate formé distille dans le récipient. On élève la température jusqu'à ce que plus rien ne passe, et que le contenu du tube, devenu tout à fait noir, paraisse absolument sec.

On obtient de cette façon un cyanate coloré en brun par des traces de charbon. Rendement 29 gr. (76 $\frac{0}{10}$.) Une rectification dans le vide suffit pour le purifier complètement. Il est identique en tous points au cyanate de benzènesulfonyle, obtenu par M. Otto C. Billeter en faisant agir le cyanate d'argent sur le chlorure de benzène sulfonyle.

II. Mode d'opération.

Il semble de prime abord que ces cyanates d'acyles soient des réactifs très malcommodes à manier. Leur extrême tendance à réagir avec l'humidité de l'air nous oblige à observer des précautions tout à fait spéciales. Mais après bien des tâtonnements, je me suis arrêté à un mode d'opération relativement simple, qui donne toutes les garanties nécessaires, tout en présentant de nombreux avantages.

Le cyanate est enfermé dans des ampoules en verre scellées et tarées, dont j'ai fait une grande provision. Leur

contenance variait de 0,2 gr. à 3 gr. Pour préparer ces ampoules, j'ai employé des tubes en verre de 5 mm. d'ouverture. J'ai soigneusement traité le verre par l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Une extrémité de ces ampoules est étirée en un tube capillaire d'une dizaine de centimètres. On peut en remplir à la fois un assez grand nombre en plaçant les ampoules dans un verre à précipité dans lequel se trouve le cyanate. Le tube capillaire ouvert doit toucher le fond. En plaçant ce verre dans une cloche à vide, en l'évacuant et en laissant lentement rentrer de l'air sec, les ampoules se remplissent. Il va sans dire que les ampoules ne doivent pas être remplies complètement. Une fois remplies, on scelle le tube capillaire à la lampe.

La substance à étudier se trouve dans une éprouvette un peu étirée au milieu, qui communique avec la trompe à eau au moyen d'un tube à chlorure de calcium. On place une ampoule, dont on a préalablement brisé l'extrémité dans l'étranglement et on fait ensuite le vide dans l'éprouvette. De cette façon, on oblige le cyanate à couler goutte à goutte hors de l'ampoule et à se réunir avec la substance. Une fois l'ampoule vide, on laisse entrer l'air à travers le tube à pentoxyde de phosphore et on scelle l'éprouvette à l'endroit étiré. En opérant de cette manière, on évite tout contact du cyanate avec l'humidité de l'air, on peut en outre aisément suivre la marche de la réaction au point de vue d'un dégagement de chaleur ou de gaz.

Il est très important de sécher méticuleusement l'éprouvette avant l'opération. Dans tous les cas où il y a lieu de craindre l'action catalytique de l'alcalinité du verre, j'ai employé des tubes préparés comme suit : Les éprouvettes sont traitées pendant plusieurs heures avec l'acide chlorhydrique concentré, ensuite lavées à l'eau distillée,

séchées dans l'étuve, et laissées refroidir dans un dessiccateur sur l'anhydride phosphorique. Je me suis rendu compte jusqu'à quel point ces précautions suffisaient en répétant quelques-unes des réactions dans des tubes en silice fondue, je n'ai constaté aucun changement.

Quant aux substances, dont on examine l'action sur les cyanates d'acyles, il va sans dire qu'elles doivent être parfaitement sèches. Lorsqu'il s'agissait d'un corps solide, je l'ai employé en général en poudre très fine, ou en solution dans un dissolvant indifférent. Comme tels, je citerai l'éther absolu, la ligroïne et l'acétone. L'éther simplement distillé sur le sodium contient encore assez d'eau et d'alcool pour modifier la réaction des cyanates d'acyles, il est indispensable de le distiller sur le pentoxyde de phosphore. On purifie facilement la ligroïne en la faisant bouillir pendant plusieurs heures sur le sodium métallique. L'acétone séchée sur le chlorure de calcium contient encore assez d'eau pour réagir avec les cyanates d'acyles. Pour avoir un produit suffisamment sec, j'en ai traité 100 gr. par quelques grammes de cyanate de benzènesulfonyle, et l'ai distillée ensuite. L'acétone ainsi obtenue est absolument indifférente.

III. Action des cyanates d'acyles sur les phénols nitrés.

Cyanate de benzènesulfonyle et para-nitrophénol.

J'ai employé un para-nitrophénol purifié par cristallisation dans l'acide chlorhydrique dilué. On mélange 0,51 gr. de ce produit avec 0,69 gr. de cyanate de ben-

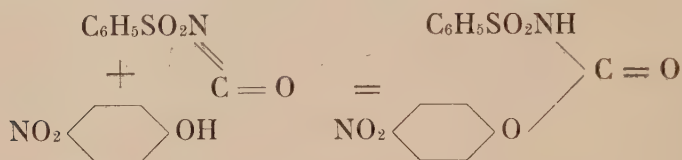
zènesulfonyle (proportions moléculaires). Une partie du nitrophénol, qui a été préalablement finement pulvérisé, passe en solution. Après quelques minutes on peut constater un dégagement de chaleur assez considérable accompagné de la dissolution complète du nitrophénol. Le produit de la réaction se présente après refroidissement sous forme d'une masse sirupeuse qui après 20 minutes environ commence à cristalliser. A partir de ce moment la cristallisation se propage assez rapidement et au bout d'une heure le mélange s'est transformé en masse solide d'aspect cristalline. En la traitant par l'éther absolu on élimine des traces d'un corps fondant à 151° qui est de la benzènesulfamide provenant de l'action d'une trace d'humidité sur le cyanate. On obtient ainsi 0,801 gr. d'un produit légèrement coloré en jaune qui après plusieurs cristallisations dans le chloroforme se présente sous la forme de paillettes incolores fondant à $123,1^{\circ}$ - $123,5^{\circ}$.

Pour étudier ce produit, j'en ai préparé une plus grande portion en faisant agir le cyanate sur une solution concentrée de para nitrophénol dans l'éther absolu. De cette façon on obtient immédiatement un produit incolore en rendement presque quantitatif. Ce corps est insoluble dans l'éther de pétrole, très peu soluble dans l'éther absolu, assez soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool. La soude caustique le dissout à froid avec coloration jaune intense provenant d'une décomposition partielle en nitrophénol et benzènesulfamide. L'addition d'acide chlorhydrique à cette solution en sépare en majeure partie le produit non transformé. Celui-ci est décomposé par contre par la soude caustique bouillante avec formation de benzènesulfamide, de para-nitrophénol et d'acide carbonique que l'on peut isoler facilement, le premier en extrayant à l'éther, le second

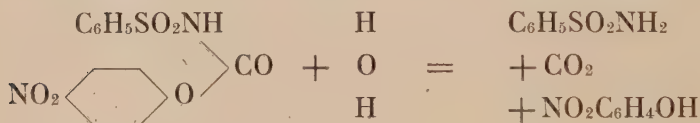
par précipitation au moyen d'acide chlorhydrique. Le produit conservé dans un récipient en verre jaunit peu à peu le long des parois, une autre portion conservée dans un creuset de platine est restée incolore pendant deux mois. Il s'agit donc du

benzènesulfonylcarbamate de para-nitrophényle

obtenu en vertu de l'équation :



et la décomposition par l'alcali se fait comme suit :



Analyse.

Dosage de soufre.

0,1800 gr. fournit 0,1247 gr. BSO_4

0,1621 gr. » 0,1123 gr. »

Trouvé 9,69 % et 9,72 % S

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ 9,88 % S

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,1860 gr. fournit 0,3293 gr. CO_2 et 0,0535 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$

48,39 % C

3,18 % H

Trouvé

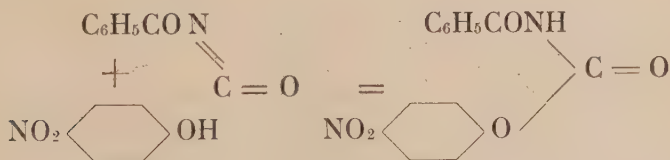
48,21 % C

3,30 % H

Cyanate de benzoyle et para-nitrophénol.

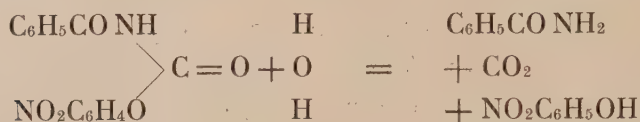
Lorsqu'on mélange des quantités équimoléculaires de cyanate de benzoyle et de para-nitrophénol, il se produit une vive réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur très sensible. Le mélange prend l'aspect d'un liquide parfaitement homogène qui, après refroidissement, se prend en une masse dure et cristalline. Celle-ci est pulvérisée et traitée par l'éther de pétrole qui enlève un peu de cyanate non transformé. On obtient ainsi une poudre cristalline légèrement jaunâtre, insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther absolu, assez soluble dans le chloroforme et l'alcool. Par plusieurs cristallisations on obtient de belles aiguilles incolores fondant à 146,5-147°.

Lorsqu'on ajoute le cyanate à une solution concentrée de para-nitrophénol, la réaction semble être plus énergique encore, il faut même refroidir le tube dans de l'eau glacée pour empêcher l'éther de s'évaporer immédiatement. Le produit formé se sépare sous forme de cristaux incolores, il est déjà très pur (p. F. 146°). Une solution diluée de soude caustique le dissout à froid avec coloration jaune intense et décomposition en benzamide, para-nitrophénol et acide carbonique. Il est donc certain que nous avons à faire à un produit d'addition analogue au précédent et dont la formation s'explique par l'équation



benzoylecarbamate de para-nitrophényle

et sa saponification par les alcalis est représentée par l'équation



Analyse.

Dosage d'azote.

0,1813 gr. donnèrent 17,00 ccm N

t = 20,4° p = 721,1 mm

Trouvé 10,07 % N

0,1994 gr. donnèrent 18,7 ccm N

t = 19,8° p = 722 mm

Trouvé 10,11 % N

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ 9,93 % N

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,1485 gr. donnèrent 0,3184 gr. CO_2 et 0,0510 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ Trouvé

C = 58,51 % 58,80 %

H = 3,41 % 3,49 %

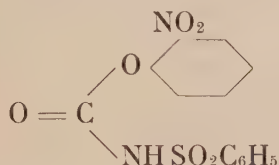
Cyanate de benzènesulfonyle et ortho-nitrophénol.

L'ortho-nitrophénol employé fut purifié par distillation à la vapeur d'eau et recristallisé dans l'alcool absolu. J'ai ajouté 0,25 gr. de cyanate de benzènesulfonyle à 0,19 gr. d'ortho-nitrophénol finement pulvérisé. En secouant ce mélange, le nitrophénol passe lentement en solution, pour former après une heure environ un liquide homo-

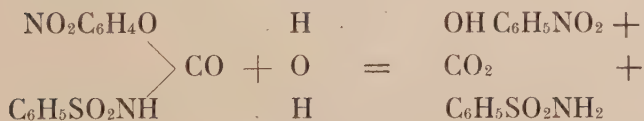
gène qui devient de plus en plus épais et se prend après douze heures environ en une masse vitreuse et très dure. En pulvérisant cette masse et en la lavant avec un peu d'éther absolu, on obtient une poudre presque incolore, qui recristallisée dans le chloroforme se présente sous la forme de paillettes incolores fondant à 112-112,5°, insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool et dans l'acétone.

En opérant en solution dans le chloroforme, la cristallisation commence après huit heures environ. Aucun dégagement de chaleur n'a pu être constaté. La soude caustique dissout le produit à froid, l'acide chlorhydrique le reprécipite. Mais en chauffant la solution alcaline pendant une heure au bain-marie on décompose le corps en benzènesulfamide, ortho-nitrophénol et acide carbonique. Cette décomposition, de même qu'une analyse, prouve que le corps est le

benzènesulfonylecarbamate d'o.nitrophényle.



Il est saponifié par les alcalis suivant l'équation



Analyse.

Dosage de soufre.

0,1440 gr. a fourni	0,0999	SO ₄ Ba
0,1891 gr.	»	0,1302 »

Calculé pour $C_{13}H_{10}O_6N_2S$	Trouvé
S = 9,88 %	S = 9,95 et 9,98 %

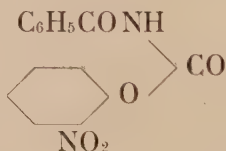
Cyanate de benzoyle et ortho-nitrophénol.

J'ai ajouté le cyanate de benzoyle à la quantité équimoléculaire d'ortho-nitrophénol. Ce dernier passe lentement en solution sans dégagement de chaleur. Le mélange qui devient tout à fait homogène se prend après six heures environ en une masse cristalline presque incolore, qui, recristallisée dans le chloroforme, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant à 123-123,4°, insolubles dans l'éther de pétrole, solubles dans le chloroforme, l'alcool et l'acétone. On peut accélérer quelque peu la vitesse de réaction en opérant à 60° ou en solution étherée.

Le produit est saponifié à froid par les alcalis dilués. On peut facilement isoler les produits de décomposition, soit la benzamide fondant à 127° et l'ortho-nitrophénol qu'on reconnaît à son odeur caractéristique.

Nous avons donc affaire à un produit d'addition analogue aux précédents :

le benzoylcarbamate d'ortho-nitrophényle.



Analyse.

Dosage d'azote.

0,2378 gr. donnèrent 22,3 ccm N
p = 720,5 mm t = 22,5°
Trouvé 10,17 %

0,2481 gr. donnèrent 23,1 ccm N

$p = 721,9$ mm $t = 21,5^{\circ}$

Trouvé $10,08 \frac{0}{0}$ N

Calculé pour $C_{14}H_{10}O_5N_2$ $9,93 \frac{0}{0}$ N

Réaction des cyanates d'acyles sur le méta-nitrophénol.

Lorsqu'on ajoute du cyanate de benzènesulfonyle au m.nitrophénol, il se produit une vive réaction. Le mélange se chauffe et se prend par refroidissement en une masse cristalline blanche. Le cyanate de benzoyle se comporte de la même manière.

Cyanate de benzoyle et ortho-para- dinitrophénol.

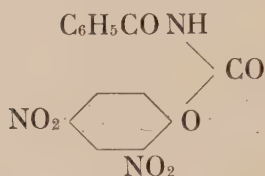
J'ai employé un dinitrophénol, fourni par la maison C.-A.-F. Kahlbaum, que j'ai recristallisé deux fois dans l'alcool. Le point de fusion 113° reste constant.

J'ai ajouté 1,58 gr. de cyanate de benzoyle à 1,97 gr. de dinitrophénol finement pilé. Ce dernier fond avec un sensible dégagement de chaleur, et le mélange forme un liquide homogène, qui après refroidissement se prend peu à peu en masse cristalline. On peut accélérer la cristallisation en chauffant le produit pendant une demi-heure à 60° . Le produit est légèrement coloré en jaune, soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone et le benzène en donnant des solutions incolores. Très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. Recristallisé dans le chloroforme, il se présente sous forme de belles aiguilles incolores fondant à $111,5-112^{\circ}$.

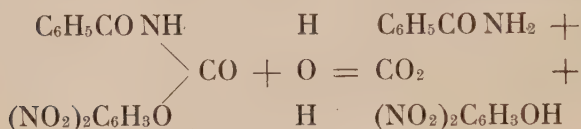
Les alcalis dilués le dissolvent à froid avec saponification en ortho-para-dinitrophénol, en benzamide et

en acide carbonique. Cette décomposition de même qu'une analyse prouve que le corps est le

benzoylcarbamate de 2. 4. dinitrophényle.



Il est décomposé par les alcalis suivant l'équation



Analyse.

Dosage d'azote.

0,3570 gr. donnèrent 43,0 ccm N

p = 721 t = 20,2

Trouvé N = 12,99 %

0,1199 gr. donnèrent 14,1 ccm N

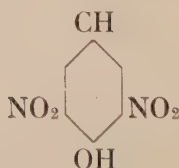
p = 722 t = 21,1

Trouvé N = 12,92 %

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{O}_7\text{H}_9\text{N}_3 = 12,80 \% \text{ N}$

Cyanate de benzoyle et 3. 5. dinitroparacrésol.

J'ai préparé l'orthodinitro-paracrésol ¹⁾



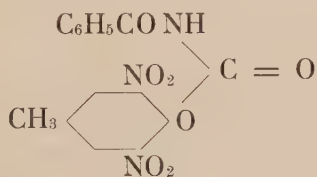
¹⁾ Frisch Ann. 224, 139.

en nitrant le paracrésol en solution dans l'acide acétique par de l'acide azotique ($d = 1,50$). Le produit brut est purifié par précipitation de sa solution ammoniacale au moyen de l'acide chlorhydrique, et recristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu. On obtient de cette façon un produit fondant à $93,5^{\circ}$ - 94° .

Lorsqu'on ajoute à ce corps le cyanate de benzoyle, il se produit une vive réaction et on obtient après refroidissement un produit résineux très foncé.

Pour obtenir le produit d'addition avec de bons rendements, on dissout le dinitrocrésol dans deux fois son poids de benzène et on ajoute le cyanate goutte à goutte à cette solution, en refroidissant par de l'eau glacée. On obtient de cette manière une pâte cristalline qui filtrée à trompe et lavée avec un peu de benzène se présente sous la forme d'une poudre incolore. Rendement 96% . Le produit recristallisé dans le chloroforme fond entre 105 - $105,5^{\circ}$. Les alcalis caustiques le décomposent en benzamide, acide carbonique et dinitrocrésol, ce qui indique un produit d'addition :

le benzoylcarbamate de 4 méthyl 2. 5 dinitro-phényle



Analyse.

Dosage d'azote.

0,0983 gr. donnèrent 9,2 ccm N

$p = 726$ mm. $t = 19,1^{\circ}$

Trouvé N = $12,91\%$

Calculé pour $\text{C}_{15}\text{O}_7\text{H}_{11}\text{N}_3$ N = $12,54\%$

Cyanate de benzène sulfonyle et acide picrique.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide picrique finement pulvérisé la quantité théorique de cyanate de benzène sulfonyle, on n'observe aucune réaction. J'ai pu isoler les deux produits inaltérés après 3 jours. On obtient le même résultat négatif en chauffant le mélange pendant 6 heures au bain-marie.

J'ai fait plusieurs essais en dissolvant l'acide picrique soit dans l'éther, soit dans l'acétone, sans pouvoir observer aucune modification. Une solution des deux ingrédients dans l'éther absolu, abandonnée à elle-même pendant deux mois dans un flacon scellé, ne contenait pas trace d'un produit de condensation.

J'ai tenté enfin un dernier essai en ajoutant le cyanate à une solution concentrée d'acide picrique dans le xylène bouillant, et en le maintenant à la température d'ébullition pendant plusieurs heures. Mais l'acide picrique cristallise non transformé après refroidissement.

Des essais semblables avec le cyanate benzoïque ont donné les mêmes résultats.

IV. Action des cyanates d'acyles sur les acides carboxyliques.

Cyanate de benzoyle et acide acétique.

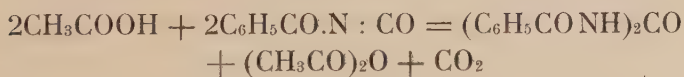
Lorsqu'on ajoute le cyanate de benzoyle à la quantité théorique d'acide acétique glacial, il se produit une très vive réaction, accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur. On observe en outre le dégagement d'un gaz qui fut reconnu comme étant l'acide carbonique. On

obtient après refroidissement une masse blanche pâteuse d'où j'ai pu isoler de l'anhydride acétique, de la dibenzoylurée (identifié par le point de fusion d'un mélange 200°) et un corps fondant à 169° qui n'a pu être identifié.

On peut modérer considérablement cette réaction en dissolvant les deux ingrédients préalablement dans deux fois leur volume d'éther absolu et en refroidissant le mélange. Il se sépare après quelques minutes de beaux cristaux incolores qui se décomposent à — 2° avec dégagement d'acide carbonique et en se transformant en une poudre amorphe. L'éther évaporé dans le vide laisse un liquide dense, qui est l'anhydride acétique, tandis que la poudre blanche consiste exclusivement en dibenzoylurée.

J'ai répété cette opération avec un dispositif permettant de recueillir l'acide carbonique dégagé dans un tube à chaux sodée. La température du mélange fut maintenue pendant 6 heures à — 15°, et ensuite très lentement élevée à + 18°. Le dégagement d'acide carbonique commence à — 2°. Le contenu du tube fut filtré, lavé avec un peu d'éther et pesé. L'éther fut évaporé dans le vide dans un verre taré pour déterminer le poids de l'anhydride acétique formé.

Les résultats indiquent que la réaction a lieu selon l'équation



Employé :

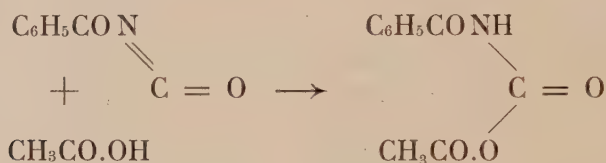
Acide acétique glacial	0,82 gr.
Cyanate de benzoyle	1,73 gr.

	Calculé	Trouvé
64,71 % Dibenzoylurée	= 1,660 gr.	1,610 gr.
24,64 % Anhydride acétique	= 0,630 gr.	0,600 gr.
10,65 % Acide carbonique	= 0,272 gr.	0,274 gr.

L'anhydride acétique est dissous dans de l'eau et titré par $\text{NaOH}^{\frac{n}{10}}$

0,60 gr. sont neutralisés par 10,90 ccm, ce qui correspond à 0,56 gr. d'anhydride acétique.

Il est hors de doute que le produit intermédiaire s'est formé par l'addition du cyanate de benzoyle à l'acide acétique.



C'est l'anhydride mixte des acides benzoylcarbamique et acétique¹⁾ qui se décompose à la température ordinaire comme suit :



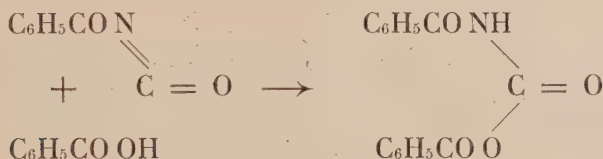
Cyanate de benzoyle et acide benzoïque.

Quand on ajoute à de l'acide benzoïque la quantité théorique de cyanate benzoïque, le premier fond avec un léger dégagement de chaleur. Après refroidissement, on obtient une masse blanche d'aspect cristalline, qui après une heure environ se décompose subitement en dégageant de gaz carbonique et en se transformant en une poudre blanche et amorphe. En traitant cette pou-

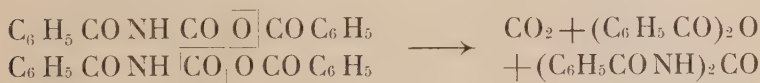
¹⁾ Dieckmann B. B. 39. 3052.

dre par l'éther absolu, on élimine un corps blanc qui fut reconnu comme étant l'anhydride benzoïque. Le résidu insoluble dans l'éther est recristallisé dans l'acide acétique glacial, c'est la dibenzoylurée fondant à 208° (vérifié par le point de fusion d'un mélange).

J'ai essayé d'empêcher la décomposition en opérant en solution étherée. Pour cela, j'ai réuni les deux ingrédients en les dissolvant préalablement dans 5 ccm d'éther absolu. Le liquide reste limpide pendant deux heures environ. A partir de ce moment, des cristaux commencent à se séparer et se développent assez rapidement. Mais après une heure environ, ils se décomposent subitement en gaz carbonique, anhydride benzoïque et dibenzoylréthane. Nous voyons donc que l'acide benzoïque donne, comme l'acide acétique, un produit instable, la réaction est sans doute tout à fait analogue. Nous avons d'abord additionné avec formation de l'anhydride mixte des acides benzoïque et benzoylcarbamique suivant l'équation



et ensuite décomposition



Cyanates d'acyles et acides mono, di et trichloracétiques.

Je me suis borné à étudier l'action des cyanates d'acyles sur ces trois acides par des essais en petit et sans examiner de près les produits formés.

Lorsqu'on ajoute le cyanate benzènesulfonique à la quantité théorique d'acide monochloracétique, ce dernier fond avec sensible dégagement de chaleur. Le mélange se prend après 3 heures en une masse cristalline. Le cyanate de benzoyle se comporte d'une manière analogue, la cristallisation commence dans ce cas au bout d'une demi-heure environ.

Quand on mélange des quantités théoriques de cyanate benzoïque et d'acide dichloracétique, aucune réaction ne peut être constatée. Mais après 24 heures environ, quelques cristaux se séparent et le mélange se prend complètement en masse cristalline blanche après 3 à 5 jours. Ces réactions sont accompagnées d'un dégagement d'acide carbonique.

J'ai enfermé des mélanges d'acide trichloracétique avec les cyanates de benzoyle et de benzènesulfonyle, sans pouvoir constater de réaction après 3 minutes.

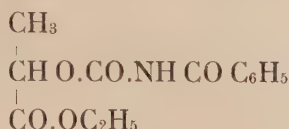
V. Action du cyanate de benzoyle sur les esters des acides-alcools et des acides-phénols.

Cyanate de benzoyle et lactate d'éthyle.

Quand on ajoute au lactate d'éthyle, fraîchement rectifié, la quantité théorique de cyanate de benzoyle, il se produit une très vive réaction. Le mélange se chauffe considérablement, se colore en orange foncé, et se prend après refroidissement. On obtient en recristallisant dans le chloroforme, à côté de substances résineuses, des aiguilles très fines fondant à 103-103,5°.

On peut éviter la coloration et la formation des

substances résineuses en opérant à — 10°. On obtient ainsi le produit d'addition parfaitement incolore et avec un bon rendement. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'acétone, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. L'analyse indique un corps de la formule



Analyse.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,1192 gr. a fourni 0,2662 gr. CO₂ et 0,0650 gr. H₂O
 Trouvé C = 60,09 % H = 5,89 %

0,1311 gr. a fourni 0,2928 gr. CO₂ et 0,0715 gr. H₂O
 Trouvé C = 60,11 % H = 5,91 %

Calculé pour C₁₃H₁₅O₅N
 C = 60,24 % H = 5,66 %

Dosage d'azote.

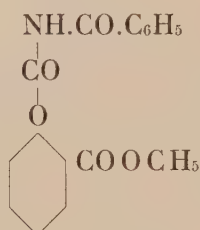
0,1847 gr. a fourni 9,8 ccm N
 p = 730,0 mm t = 22,5°

Calculé pour C₁₃H₁₅O₅N Trouvé
 N = 5,29 % N = 5,47 %

Cyanate de benzoyle et salicylate d'éthyle.

L'ester du commerce est fractionné dans le vide. Quand on mélange des quantités théoriques de la fraction constante avec le cyanate de benzoyle, on ne remarque d'abord aucune réaction. Mais après 40 minutes environ des cristaux commencent à se séparer

et après 2 heures tout le mélange s'est transformé en une masse blanche d'aspect cristallin. — Une petite partie prélevée ne réagit plus avec l'eau, ce qui indique que tout le cyanate a réagi. Recristallisé dans le chloroforme, le produit se présente sous forme de paillettes incolores fondant à 107-108°, insolubles dans l'éther et dans l'éther de pétrole, solubles dans le chloroforme et l'alcool. Il est saponifié par les alcalis en benzamide, alcool et acide salicylique. Cette décomposition ainsi qu'une analyse prouvent la formule suivante :



Analyse.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,1370 gr. donnèrent 0,3314 gr. CO₂ et 0,0612 gr. H₂O

Calculé pour C₁₇H₁₅O₅N

Trouvé

65,20 % C

65,35 % C

4,79 % H

4,99 % H

Dosage d'azote.

0,1710 gr. a fourni 7,4 ccm N

p = 722,3 mm t = 20,0°

Trouvé 4,60 % N

0,2325 gr. a fourni 10,0 ccm N

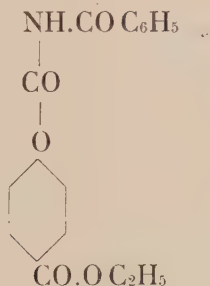
p = 717,3 mm t = 21,1°

Trouvé 4,58 % N

Calculé pour C₁₇H₁₅O₄N 4,47 % N

Cyanate de benzoyle et paraoxybenzoate d'éthyle.

Lorsqu'on ajoute la quantité théorique de cyanate benzoïque à une solution concentrée de l'ester paraoxybenzoïque dans l'éther, il se produit immédiatement une forte réaction, accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur. Le mélange forme après refroidissement un liquide homogène; après 2 heures environ se séparent des cristaux prismatiques. Ces cristaux sont isolés par filtration et lavés à l'éther de pétrole. Rendement 98 ⁰/₀. Ils sont insolubles dans l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool, le chloroforme et dans l'acétone. Recristallisés dans le chloroforme, ils se présentent sous la forme d'aiguilles brillantes fondant entre 109 et 110°. Il est hors de doute que ce produit répond à la formule :



Dosage d'azote.

0,2090 gr. a fourni 8,9 ccm N

p = 717,5 mm t = 21,1°

Trouvé N = 4,61 ⁰/₀

Calculé pour C₁₇H₁₅O₇N N = 4,47 ⁰/₀

Cyanate de benzoyle et métaoxybenzoate d'éthyle.

Je me suis borné à constater par un petit essai que le métaoxybenzoate d'éthyle se comporte comme le produit para.

VI. Action des cyanates d'acyles sur les phénols polyatomiques.

Cyanate de benzènesulfonyle et hydroquinone.

Un mélange de quantités théoriques d'hydroquinone finement pulvérisée et de cyanate de benzènesulfonyle (2 molécules) réagit après 10 minutes environ. On constate un dégagement de chaleur, l'hydroquinone fond et forme avec le cyanate un liquide homogène qui après refroidissement se prend en une masse cristalline. Une petite partie prélevée ne réagit plus avec l'eau, preuve que le cyanate est entièrement transformé. Le produit est traité par un peu d'éther qui enlève des traces d'hydroquinone. On obtient de cette façon une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool, soluble dans l'acetone et dans le nitrobenzène bouillant. Recristallisé deux fois dans l'acetone, il fond constant à 202-202,5°. Une solution de soude caustique à 5 % le dissout à chaud en le décomposant en benzènesulfamide, hydroquinone et acide carbonique. La formation et la décomposition de ce corps ainsi qu'une analyse indiquent que nous avons affaire au

benzènesulfonylcarbamate de paraphénylène



Dosage de soufre.

0,1101 gr. a fourni 0,1085 gr. SO_4Ba

Trouvé 13,41 % S

0,1003 gr. a fourni 0,0984 gr. SO_4Ba

Trouvé 13,39 % S

Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_2\text{N}_2$ 13,49 % S

J'ai essayé de ne faire réagir qu'un seul groupe OH de l'hydroquinone sur le cyanate de benzènesulfonyle pour obtenir le

benzènesulfonylcarbamate de paraoxyphényle



J'ai mélangé dans ce but des quantités équimoléculaires des deux ingrédients en solution étherée, mais j'ai obtenu exclusivement le produit bisubstitué fondant à 202°, tandis que la moitié de l'hydroquinone employée n'a pas été transformée.

Cyanate de benzoyle et hydroquinone.

J'ai mélangé 1,27 gr. de cyanate benzoïque (deux molécules) avec 0,47 gr. d'hydroquinone. Il se produit immédiatement une vive réaction avec dégagement considérable de chaleur. Le produit se présente après refroidissement sous la forme d'un liquide visqueux qui se

durcit peu à peu en une masse vitreuse et amorphe, insoluble dans les dissolvants usuels. Rendement 98 ⁰/₁₀. On peut cependant obtenir un produit cristallisé en opérant en solution étherée. Le produit d'addition se sépare dans ce cas en une masse gélatineuse qui se transforme en plusieurs jours dans une poudre cristalline, fondant à 196° environ avec décomposition. On peut le purifier en le précipitant de sa solution dans le nitrobenzène par l'éther. On l'obtient de cette façon sous forme d'une poudre amorphe, qui fond avec décomposition.

Il est saponifié par la soude caustique en benzamide et hydroquinone. Le produit n'est pas stable, il se décompose peu à peu. Un échantillon conservé pendant quatre mois dans un flacon bouché s'est transformé presque entièrement en hydroquinone et benzamide.

Le mode de préparation, les propriétés et une analyse indiquent le

benzoylcarbamate de paraphénylène



Dosage d'azote.

0,1663 gr. donnèrent 11,1 ccm N

p = 728,2 mm t = 20,8°

Trouvé 7,23 ⁰/₁₀ N

0,1835 gr. donnèrent 12,0 ccm N

p = 725 mm t = 19,0°

Trouvé 7,04 ⁰/₁₀ N

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ 6,93 ⁰/₁₀ N

Cyanate de benzènesulfonyle et résorcine.

Une molécule de résorcine se dissout lentement dans deux molécules de cyanate de benzènesulfonyle, pour former un liquide visqueux qui se prend après cinq jours en une masse cristalline, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et l'acétone. Après deux recristallisations dans le chloroforme, il fond à la température constante de 135,2-135,7°. Il est soluble dans la soude caustique très diluée et reprécipité par les acides. La soude caustique à 10⁰/₀ le saponifie à chaud en résorcine, benzènesulfamide et gaz carbonique. Ces propriétés, de même qu'une analyse prouvent que ce corps est le

benzènesulfonylcarbamate de métaphénylène



Dosage de soufre.

0,9989 gr. a fourni 0,970 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 13,40⁰/₀

0,2003 gr. a fourni 0,1947 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 13,42⁰/₀

Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_2\text{N}_2$ S = 13,49⁰/₀

Cyanate de benzoyle et résorcine.

Lorsqu'on additionne une molécule de résorcine à deux molécules de cyanate de benzoyle, il se produit une très vive réaction. Le mélange forme après refroidissement une masse cristalline, qui ne réagit plus avec

l'eau. On obtient par recristallisation dans l'acétone des aiguilles incolores, fondant entre 154,2 et 154,8°, insolubles dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, solubles dans l'acétone et dans le nitrobenzène bouillant. Une solution diluée de soude caustique le décompose en benzamide, acide carbonique et résorcine. C'est donc le

benzoylcarbamate de métaphénylène



Analyse.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,1017 gr. donnèrent 0,2415 gr. CO_2 et 0,0479 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{O}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$

Trouvé

65,35 % C

65,21 % H

5,25 % H

5,27 % H

Dosage d'azote.

0,1840 gr. donnèrent 12,2 ccm N

p = 726 mm. t = 19,2°

Trouvé 7,11 % N

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{O}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ 6,93 % N

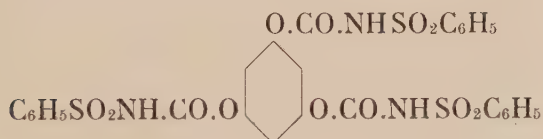
Cyanates d'acyles et pyrocatéchine.

Je me suis borné à étudier l'action des cyanates sur la pyrocatéchine par des essais en petit. Les deux cyanates réagissent énergiquement en formant des produits d'addition cristallisés.

Cyanate de benzènesulfonyle et phloroglucine.

Lorsqu'on ajoute trois molécules de cyanate benzène sulfonique à une solution concentrée de phloroglucine anhydre dans l'éther, il se produit un sensible dégagement de chaleur, l'éther entre en ébullition. On évapore après refroidissement l'éther dans le vide et on obtient de cette façon un liquide visqueux, qui ne réagit plus du tout avec l'eau. Après six jours, des cristaux commencent à se séparer et toute la masse finit par se prendre. Rendement 94 $\frac{0}{100}$. Le produit est très soluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool, insoluble dans la ligroïne. On le purifie avantageusement en le précipitant de sa solution étherée par la ligroïne. Il fond à 112° environ avec décomposition. Les alcalis le saponifient en phloroglucine (identifiée par le produit tribromé, p. de f. 155°) en acide carbonique et en benzènesulfamide. Ces propriétés, de même qu'une analyse, prouvent que ce corps est le

1, 3, 5 tribenzènesulfonyltricarbamate de phényle



Dosage de soufre.

0,1678 gr. a fourni 0,1730 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 14,11 $\frac{0}{100}$ S

0,1813 gr. a fourni 0,1869 gr. SO_4Ba

Trouvé 14,15 $\frac{0}{100}$ S

Calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_{12}\text{S}_3\text{N}_3$ 14,23 $\frac{0}{100}$ S

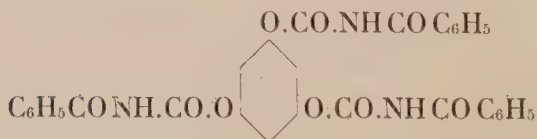
Cyanate de benzoyle et phloroglucine.

Quand on ajoute trois molécules de cyanate de benzoyle à de la phloroglucine desséchée et finement pulvérisée, il se produit une vive réaction accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. La phloroglucine fond et le mélange se présente après refroidissement sous la forme d'un liquide visqueux qui se prend après quelques jours en masse cristalline. On obtient le même résultat en opérant en solution concentrée dans l'éther. Le produit ne réagit plus avec l'eau, ce qui prouve que les trois molécules de cyanate sont transformées. Le produit est très soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et l'acétone, insoluble dans la ligroïne et dans l'éther de pétrole. On le purifie en le précipitant de sa solution étherée par la ligroïne. On peut l'obtenir en aiguilles cristallines et très fines en évaporant complètement le dissolvant et en abandonnant le résidu pendant plusieurs jours à lui-même. Il fond à 145° environ avec décomposition. Il se décompose avec le temps. Un échantillon conservé pendant trois mois, s'est complètement transformé en benzamide et phloroglucine. On obtient ces mêmes produits de décomposition en le traitant par une solution de NaOH à 5 0/0.

L'analyse du corps fraîchement préparé indique un produit d'addition de trois molécules de cyanate benzoïque avec une molécule de phloroglucine.

Le corps est donc le

1, 3, 5 tribenzoyle-tricarbamate de phényle.



Analyse.

Dosage d'azote.

0,2118 gr. donnèrent 14,3 ccm N

$p = 728,1 \text{ mm}$ $t = 19,0^{\circ}$

Trouvé N = 7,42 %

0,1935 gr. donnèrent 13,1 ccm N

$p = 730 \text{ mm.}$ $t = 21,1^{\circ}$

Trouvé N = 7,48 %

Calculé pour $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_3$ N = 7,33 %

Dosage d'hydrogène et de carbone.

0,1761 gr. donnèrent 0,4040 gr. CO_2 et 0,0591 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_3$

Trouvé

62,81 % C

62,69 % C

5,80 % H

5,95 % H

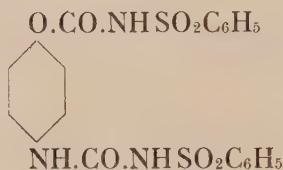
Plusieurs essais pour obtenir une phloroglucine mono- ou di-substituée n'ont pas abouti.

VII. Action des cyanates d'acyle sur le paraaminophénol.

Cyanate de benzènesulfonyle et paraaminophénol.

Lorsqu'on mélange deux molécules de cyanate de benzoyle et une molécule de paraaminophénol finement pulvérisé, ce dernier passe en grande partie en solution avec dégagement de chaleur. Le mélange se prend après refroidissement. On le chauffe pendant quelques minutes

à 160° pour le rendre homogène. Le produit de la réaction ne dégage plus d'acide carbonique avec l'eau, il est insoluble dans les dissolvants usuels, on peut cependant le recrystalliser dans le nitrobenzène bouillant. On obtient de cette façon des baguettes microscopiques fondant entre 182 et 183,8° avec légère décomposition. Cette synthèse, de même qu'une analyse, indiquent un corps de la formule



Dosage de soufre.

0,1564 gr. fournit 0,1554 gr. SO_4Ba
Trouvé 13,26 % S

0,1223 gr. fournit 0,1199 gr. SO_4Ba
Trouvé 13,30 % S

Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2$ 13,38 % S

J'ai fait une série d'essais pour faire agir le paraaminophénol avec une seule molécule de cyanate, par exemple en ajoutant goutte à goutte une molécule de cyanate benzenesulfonique dissous dans le nitrobenzène à la solution de paraaminophénol qu'on agitait constamment. Les corps obtenus furent toujours identiques au produit bisubstitué.

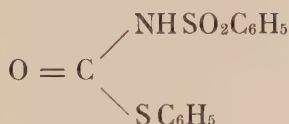
J'ai constaté par des essais en petit que l'action du cyanate benzoïque est la même et que l'orthoaminophénol se comporte comme le dérivé para.

VIII. Action des cyanates d'acyles sur le thiophénol.

Cyanate de benzènesulfonyle et thiophénol.

Lorsqu'on ajoute la quantité théorique de cyanate de benzènesulfonyle au thiophénol, il se produit immédiatement une forte réaction avec dégagement de chaleur. Le produit de réaction se présente après refroidissement sous la forme d'une masse visqueuse dont se séparent, après douze heures, de beaux cristaux blancs, fondant à 139°. On les purifie par recristallisation dans le chloroforme. On obtient de cette manière des aiguilles fondant à 140,5-141°, inodores, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans le chloroforme et dans l'éther, insolubles dans la ligroïne. Le produit est soluble à chaud dans une solution de NaOH à 5 0/0; les acides en précipitent la benzamide et mettent le thiophénol (odeur) et le gaz carbonique en liberté. La formation, la décomposition, ainsi que l'analyse prouvent que le corps est le

benzènesulfonyle-thiolcarbamate de phényle



Dosage de soufre.

0,1501 gr. a fourni 0,2379 gr. SO₄Ba

Trouvé 21,70 0/0 S

Calculé pour C₁₃H₁₁O₃NS₂ 21,77 0/0 S

Cyanate de benzoyle et thiophénol.

L'action du cyanate benzoïque semble être plus énergique encore. Chaque goutte de cyanate produit un fort dégagement de chaleur. C'est pour cette raison que j'ai préféré dissoudre préalablement le thiophénol dans de l'éther absolu. En ajoutant lentement à cette solution le cyanate de benzoyle, on obtient directement un précipité cristallin qui est le produit d'addition à l'état déjà très pur. Deux recristallisations dans le chloroforme n'ont pas modifié le point de fusion qui se trouve entre 150 et 151°. Ce corps est insoluble dans la ligroïne, soluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool. L'analyse confirme que nous avons affaire au

benzoylthiolcarbamate de phényle



Dosage de soufre.

0,1622 gr. a fourni 0,1458 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 12,32 %

0,1101 gr. a fourni 0,0989 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 12,34 %

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ S = 12,42 %

IX. Action des cyanates d'acyles sur les β dicétones.

Cyanate de benzènesulfonyle et malonate d'éthyle ¹⁾).

J'ai rectifié le malonate d'éthyle dans le vide et j'ai employé une fraction distillant à une température constante. J'ai enfermé un mélange des deux ingrédients dans un tube scellé, et dans des proportions équimoléculaires, mais en ajoutant un petit excès de l'ester. Aucune modification n'a pu être remarquée, le mélange reste parfaitement limpide. Une petite partie prélevée après trois mois réagit fortement avec l'eau, une autre partie traitée par une solution étherée d'hydroquinone donne le produit d'addition de ce corps avec le cyanate de benzènesulfonyle (fondant à 202°). L'éther contient le malonate d'éthyle non transformé, identifié par le point de fusion de l'acide malonique (139°) obtenu par saponification.

Un autre essai, en chauffant le mélange pendant douze heures au bain-marie a donné les mêmes résultats.

Cyanate de benzènesulfonyle et acétylacétate d'éthyle ²⁾).

Lorsqu'on ajoute la quantité théorique de cyanate de benzènesulfonyle à l'ester acétylacétique, soigneusement purifié, on remarque un dégagement très sensible de chaleur. Le mélange forme après refroidissement un

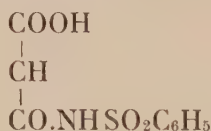
¹⁾ BB 33, 2002 (1900) ; 37, 4627 (1904).

²⁾ BB. 33, 2002 (1900).

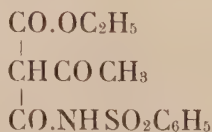
liquide parfaitement limpide et très mobile, qui devient de plus en plus épais. Après neuf heures il forme une masse visqueuse qui ne coule plus quand on couche le tube et qui, en dix heures environ, se transforme en une masse cristalline, très soluble dans le chloroforme, l'acétone et l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'éther et l'alcool froid, insoluble dans la ligroïne. On obtient par cristallisation dans le chloroforme de belles plaques prismatiques fondant entre 111,5 et 112°. Il est soluble dans une solution diluée de carbonate de sodium d'où les acides le précipitent inaltéré. La solution dans l'alcool donne la réaction acide avec le méthylorange et se colore en orange avec le chlorure ferrique.

Je l'ai traité pendant une demi-heure au bain-marie avec deux molécules de potasse alcoolique (KOH à 3 % dans un mélange d'égales parties d'eau et d'alcool). L'acide chlorhydrique en sépare une huile qui se prend en masse cristalline et qui cristallise dans l'alcool en paillettes à éclat gras fondant à 176° soluble dans l'eau avec réaction acide. Une analyse, ainsi qu'une titration, prouve que c'est

l'acide N-benzènesulfonylmalamique



Le produit d'addition est très probablement un corps de la formule



N-benzènesulfonyle C-acétylmalamate d'éthyle.

Analyse du produit d'addition.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,2361 gr. donnèrent 0,4312 gr. CO_2 et 0,0987 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}$

Trouvé

49,89 % C

49,81 % C

5,59 % H

4,79 % H

Dosage d'azote.

0,2601 gr. donnèrent 10,6 ccm N

$p = 727,5 \text{ mm}$ $t = 19,2^\circ$

Trouvé 4,50 % N Calculé 4,44 % N

Dosage de soufre.

0,1633 gr. donnèrent 0,1234 gr. SO_4Ba

Trouvé 10,30 % S

0,1582 gr. donnèrent 0,1156 gr. SO_4Ba

Trouvé 10,36 % S

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}$ 10,25 % S

Analyse du produit de saponification.

Dosage d'hydrogène et de carbone.

0,2004 gr. donnèrent 0,3266 gr. CO_2 et 0,0663 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$

Trouvé

44,44 % C

44,61 % C

3,71 % H

3,81 % H

Dosage de soufre.

0,1223 gr. a fourni 0,1182 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 13,27 % Calculé S = 13,17 %

Dosage d'azote.

0,1928 gr. a fourni 10,4 ccm N

p = 726,5 mm t = 18,0°

Trouvé N = 5,91 % Calculé N = 5,80 %

Titration.

0,1158 gr. sont neutralisés par 4,52 ccm NaOH $\frac{n}{10}$

Théorie 4,70 ccm

On peut se rendre compte de la vitesse de réaction en précipitant à un moment donné le produit d'addition formé par un mélange d'éther et de ligroïne et en déterminant son poids. Deux essais qui n'ont aucune prétention de précision indiquent :

après 4 heures 60 % environ d'ester transformé ;

après 6 » 90 % » » » »

La température semble avoir une grande influence sur la vitesse de réaction. En chauffant le mélange des ingrédients pendant une demi-heure à 45°, il devient visqueux après refroidissement ; la cristallisation commence après 40 minutes environ. En chauffant pendant 10 minutes à 100°, la cristallisation commence quelques minutes après le refroidissement.

**Cyanate de benzènesulfonyle
et acétylacétone ¹⁾.**

En réunissant le cyanate de benzènesulfonyle et l'acétylacétone rectifié dans le vide, en proportions théoriques, il se produit immédiatement une violente réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable.

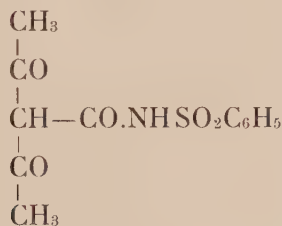
¹⁾ BB. 37, 4627 (1904).

On obtient après refroidissement une masse blanchâtre et très dure, soluble dans l'alcool et le chloroforme, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. On l'obtient en belles aiguilles, en ajoutant à la solution dans le chloroforme un mélange d'éther et de ligroïne jusqu'à trouble persistant, en chauffant jusqu'à disparition du trouble et en laissant lentement refroidir. Il est fusible entre 100,6° et 101°, et se dissout dans une solution de carbonate de soude; il donne avec le chlorure ferrique une intense coloration orange.

Traité pendant une demi-heure au bain-marie par une molécule de potasse alcoolique, et acidulé par l'acide chlorhydrique, il s'est saponifié en acide acétique et en un corps cristallin qui après recristallisation dans l'alcool fond entre 127,8° et 128,4°. En partant de 1 gr. on obtient 0,81 gr. de ce produit (théorie 0,85 gr.).

J'en conclus que le produit d'addition est très probablement la

C-diacétyl N-benzènesulfonyl-acétamide



La potasse élimine un groupe acétyl pour former la *N-benzènesulfonyl C-acétyl-acétamide*,



ce qui est confirmé par les analyses.

Analyse du produit d'addition.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

0,1985 gr. donnèrent 0,3695 gr. CO_2 et 0,0871 gr. H_2O

Trouvé C = 50,76 % H = 4,91 %

0,2016 gr. donnèrent 0,3764 gr. CO_2 et 0,0889 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{SN}$ Trouvé

C = 50,90 % C = 50,68 %

H = 4,58 % H = 4,77 %

Dosage de soufre.

0,1302 gr. donnèrent 0,1079 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 11,20 %

0,1239 gr. donnèrent 0,1010 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 11,19 % Calculé S = 11,27 %

Dosage d'azote.

0,1833 gr. donnèrent 8,3 ccm N

p = 729 mm t = 18°

Trouvé N = 5,01 % Calculé N = 4,93 %

Analyse du produit de saponification.

Dosage de soufre.

0,1801 gr. a fourni 0,1755 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 13,32 %

0,2611 gr. a fourni 0,1956 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 13,35 %

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{O}_4\text{H}_{11}\text{NS}$ S = 13,27 %

Dosage d'azote.

0,1928 gr. a fourni 10,4 ccm N

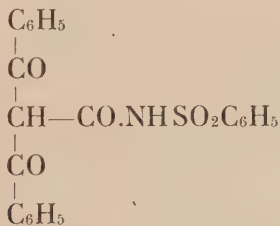
p = 726,5 mm t = 18,0°

Trouvé N = 5,91 % Calculé N = 5,80 %

Cyanate de benzènesulfonyle et dibenzoyl-méthane.

J'ai préparé le dibenzoyl-méthane d'après les prescriptions de Claisen ¹⁾, en purifiant le produit obtenu par plusieurs recristallisations dans l'alcool méthylique. On l'obtient ainsi presque incolore, fusible à 81,2°.

Lorsqu'on ajoute le cyanate de benzènesulfonyle à la quantité théorique de dibenzoylméthane, il se produit un dégagement de chaleur qui ne suffit cependant pas pour fondre toute la dicétone. On y arrive facilement en chauffant le mélange pendant quelques minutes à 45°. On obtient après refroidissement une masse cristalline, soluble dans l'alcool et dans l'acétone, et qui après recristallisation dans l'acétone se présente sous la forme d'une neige blanche, fusible entre 134,8° et 135,4°. On obtient le même produit en ajoutant le cyanate à une solution étherée de la dicétone. L'analyse prouve que nous avons affaire à un produit d'addition, qui a probablement la formule



car il est soluble dans le carbonate de sodium et donne avec le chlorure ferrique une coloration intense, rouge sang.

¹⁾ Ann. 291, 82.

Analyse.

Dosage d'hydrogène et de carbone.

0,0745 gr. a fourni 0,1510 gr. CO_2 et 0,093 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{O}_5\text{H}_{17}\text{NS}$	Trouvé
65,01 % C	64,81 % C
4,18 % H	4,29 % H

Dosage de soufre.

0,0633 gr. a fourni 0,0358 gr. SO_4Ba

Trouvé S = 7,68 % Calculé S = 7,86 %

Les tricétones ne réagissent avec les cyanates ni à froid ni à 100°. On obtient à des températures plus élevées des produits résineux et foncés qu'on ne peut pas purifier.

Récapitulation des corps nouvellement décrits au courant de cette étude.

1. Benzènesulfonylcarbamate de para-nitrophényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH.CO.OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{(4)}$
2. Benzoylcarbamate de para-nitrophényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CO.OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{(4)}$
3. Benzènesulfonylcarbamate de ortho-nitrophényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH.CO.OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{(2)}$
4. Benzoylcarbamate de ortho-nitrophényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CO.OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{(2)}$
5. Benzoylcarbamate de ortho-para-dinitrophényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.CO.OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^{(2,4)}$
6. Benzoylcarbamate de para-méthyle-ortho-ortho-dini-
tro-phényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CO.OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^4(\text{NO}_2)_2^{(2,6)}$
7. α Benzoylcarbamate de l'ester éthylepropionique
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CO.CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$
8. Ortho-benzoylcarbamate de l'ester éthylebenzoïque
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CO.OC}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^{(2)}$
9. Para-benzoylcarbamate de l'ester éthylebenzoïque
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CO.OC}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^{(4)}$
10. Benzènesulfonylcarbamate de para-phénylène
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.CO.NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^{(1,4)}$
11. Benzoylcarbamate de para-phénylène
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.CO.NHCO C}_6\text{H}_5)_2^{(1,4)}$
12. Benzènesulfonylcarbamate de méta-phénylène
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH.CO.O})_2^{(1,3)}$

13. Benzoylcarbamate de méta-phénylène
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.CO.NH CO C}_6\text{H}_5)_2^{(1,3)}$
14. Tribenzènesulfonylcarbamate de 1. 3. 5 phényle
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O.CO.NH SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3^{(1,3,5)}$
15. Tribenzoylcarbamate de 1. 3. 5 phényle
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O.CO.NH CO C}_6\text{H}_5)_3^{(1,3,5)}$
16. N benzènesulfonyle — N' benzènesulfonylcarbamate de
para phényle—urée
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH.CO.NH C}_6\text{H}_4.(\text{O.CO.NH SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)^{(4)}$
17. Benzènesulfonylthiolcarbamate de phényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH.CO.SC}_6\text{H}_5$
18. Benzoylthiolcarbamate de phényle
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.CO.SC}_6\text{H}_5$
19. Acide N benzènesulfonylmalamique
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH.CO.CH}_2\text{COOH}$
20. N benzènesulfonyle-C acétyle-malamate d'éthyle
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2.\text{CH}(\text{CO CH}_3).\text{CO NH SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$
21. C diacétyle-N benzènesulfonyle-acétamide
 $(\text{CH}_3\text{CO})_2 : \text{CH.CO.NH SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$
22. N benzènesulfonyle-C acétyle-acétamide
 $\text{CH}_3\text{CO CH}_2.\text{CO.NH SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$
23. C dibenzoyle-N benzènesulfonyle-acétamide
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2 : \text{CH CO NH SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
PARTIE THÉORIQUE	8
I. Formation des cyanates d'acyles	8
II. Réactions des cyanates d'acyles	10
PARTIE EXPÉRIMENTALE	28
I. Préparation du cyanate de benzène-sulfonyle.	28
II. Mode d'opération	30
III. Action sur les phénols nitrés	32
IV. Action sur les acides carboxyliques	42
V. Action sur les esters des acides phénols et des acides alcools	46
VI. Action sur les phénols polyatomiques	50
VII. Action sur l'amino-phénol	57
VIII. Action sur le thiophénol	59
IX. Action sur les β dicétones	61
X. Action sur les triacyleuréthanes	68
RÉCAPITULATION DES CORPS NOUVELLEMENT DÉCRITS	69
